

( 2 )

Partial Translation of Japanese Laid-Open Patent Publication No. 60-157109

Date of Laid-Open: August 17, 1985

Application No. 59-11756

Filing date: January 25, 1984

Applicant: Nippon Sheet Glass Company, Limited

Inventors: Nobuhiro Sakata and Hideo Kawahara

Title of the Invention:

Method for producing substrate having transparent conductive film

Claims (Partial translation):

1. A method for producing a substrate having a transparent conductive film, which comprises the process of,

coating a heat-resistant substrate with an organic solvent solution or a paste, each of which containing at least one of an indium compound and a tin compound, and baking the resultant coated substrate to form a film made of indium oxide, tin oxide, or a mixture thereof on the heat-resistant substrate,

irradiating the resultant film with a light in a ratio of at least 30mW/cm<sup>2</sup>, and

allowing the irradiated film to stand without come into contact with air.

Page 3, upper left column, line 9 to upper right column, line 4

Example 1 (Partial translation)

First, a paste made of a mixture of the following materials was

prepared: 13.5 parts by weight of indium 2-ethylhexylate ( $\text{In}(\text{OCOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ) as an organic indium compound, 1 part by weight of stannous 2-ethylhexylate ( $\text{Sn}(\text{OCOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ) as an organic tin compound, 15 parts by weight of ethyl cellulose, 60 parts by weight of terpineol, and 25 parts by weight of polypropylene glycol. This paste was applied sequentially on each of two pieces of glass plate (thickness: 1.1mm; size: 5cm × 10cm) by a film applicator. Then, the resultant glass plate samples were placed in a thermostat set at a temperature of 25°C and humidity of 60% and allowed to stand for 15 minutes. Next, the samples were dried in a drying furnace at 150°C for 20 minutes, followed by baking at 500°C for 30 minutes in a hot-air circulating baking furnace. Thus, a transparent electroconductive film made of a mixture of indium oxide and tin oxide having a thickness of 1400Å was formed on each of the surface of the glass plates.

④ 日本国特許庁 (JP) ⑤ 特許出願公開  
 ⑥ 公開特許公報 (A) 昭60-157109

⑦ Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	厅内整理番号	⑧公開 昭和60年(1985)8月17日
H 01 B 13/00		7037-5E	
C 03 C 17/25		8017-4G	
C 04 B 41/87		8216-4G	
// C 01 G 15/00		7202-4G	
19/00		7202-4G	
C 23 C 14/08		7537-4K	
16/40		8218-4K	
30/00		7141-4K	
H 01 B 5/14	A-7227-5E	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)	

⑨発明の名称 透明電導膜付着基体の製造方法

⑩特 願 昭59-11756  
 ⑪出 願 昭59(1984)1月25日

⑫発明者 坂田 宜弘 芦屋市緑町1番5-203号  
 ⑬発明者 河原 秀夫 豊中市南桜塚2-8-3-205  
 ⑭出願人 日本板硝子株式会社 大阪市東区道修町4丁目8番地  
 ⑮代理人 弁理士 大野 精市

明細書

1. 発明の名称

透明電導膜付着基体の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) インジウム化合物、または錫化合物の少なくともいすれか一方を含有する有機溶媒溶液、またはペーストを耐熱基板に塗布し、その被焼成することにより、該耐熱基板に強化インジウム、強化錫またはそれらの混合物からなる被膜を形成せしめる方法において、該被膜に  $30\text{W}/\text{cm}^2$  以上の強度の光を照射した後、該被膜を大気から遮断することを特徴とする透明電導膜付着基板の製造方法。
- (2) 光を照射した後の被膜付着基板を密閉容器内に保つか、あるいは該被膜付着基板の該被膜上に保護膜を形成し、該被膜を大気から遮断する特許請求の範囲第1項に記載の透明電導膜付着基板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は強化インジウム、強化錫、またはそれ

らの混合物からなる被膜を有する透明電導膜付着基板の製造方法に関し、特に電気伝導度が安定して高い透明電導膜付着基板の製造方法に関する。ガラスまたはセラミックス等の耐熱基板に強化インジウム、強化錫またはそれらの混合物からなる被膜を付着させた透明電導膜付着基板は液晶表示素子、またはエレクトロクロミック表示素子等の車両や自動車、航空機または建築などの窓ガラスの防霧、または氷結防止用導電膜等に用いられている。このような透明電導膜付着基板は通常有機インジウム化合物、あるいは有機錫化合物の少なくともいすれか一方を含有する有機溶媒溶液、あるいはそれらの蒸気を高温の基板にスプレーするか、あるいは接触させる、いわゆるスプレー法、若しくはCVD法、または該圧された雰囲気中で強化インジウム、強化錫、あるいはそれらの混合物の蒸気、あるいは粒子を基板表面に付着させる、いわゆる真空蒸着法、若しくはスペッタリング法で製造されていた。スプレー法、あるいはCVD法によれば被膜形成率の低さから困めて大量の被

特開昭60-157109(2)

膜形成剤を消費する上、表示電子等への応用時所望の電極パターンを得るには膜形成後フォトエッチング等により不要部分を溶解、除去する工程を必要とする欠点があった。

一方、真空蒸着法、あるいはCVD法によれば、子め不要部分をマスキングした後、基板上に被膜形成することで所定のパターンの被膜付着基板を製造することができるが、減圧された雰囲気中で被膜を形成するため良産に適せず、またマスキング剤除去の工程を必要とした。しかしながら、マスキング剤除去工程ではパターン状の被膜に疵をつけやすいため、真空蒸着法あるいはCVD法による場合でも、基板全面に被膜を形成した後、フォトエッチングにより不要部分を溶解除去することにより、基板に所望のパターンを形成させていた。フォトエッチングでは酸化インジウム及び／又は酸化錫を溶解する薬品を含む水蒸氣中で処理されるが、工程が複雑でしかも露水処理を必要とし、コスト的にも大きな問題であった。

かかる状況に鑑み、被膜形成剤の利用効率が高く、

且つエッティングの処理工程を要せず直接に所望形状のパターンの透明電導膜を付着した基板を製造するのに基板に冷間でインジウム化合物または錫化合物の少なくともいずれか一方を含有する有機溶媒溶液またはペーストをディッピング法、あるいはスクリーン印刷法などで所定のパターンに印刷し、その後焼成工程で焼成する冷間塗布焼成法が研究されている。

しかしながら冷間塗布焼成法により形成した酸化インジウム、酸化錫あるいはそれらの混合物からなる透明電導膜は一般に電気抵抗が大きく、且つ経年とともに電気抵抗が大きくなる欠点があった。

本発明者は冷間塗布焼成法により形成される透明電導膜の電気抵抗が主として空気中の水分、炭酸ガス等の濃度により変化し、それらの影響度が光照射の有無によっても異なり、更には透明電導膜付着基板を密閉した容器中に置くことによっても水分、炭酸ガスあるいは光などの影響度が異なるという極めて複雑な傾向を認する知見を得た。そして、透明電導膜の電気抵抗値の変化の根柢に

焼して形成直後電導性のよい被膜程小さく、逆に電気導性が劣る被膜程大きいという結果を得た。この冷間塗布焼成法により形成された前記透明電導膜の電気抵抗の不安定さの原因是定かではないが、これらの被膜がクラスター状の微視的構造を有しているため、多孔質体に準じた複雑な吸着構造が存在するものと考えられる。

本発明は冷間塗布焼成法により形成される酸化インジウム、酸化錫あるいはそれらの混合物からなる透明電導膜の電気抵抗値の低下と安定化をさせるものであって、本発明はインジウム化合物、または錫化合物の少なくともいずれか一方を含有する有機溶媒溶液、またはペーストを耐熱基板に塗布し、その後焼成することにより、該耐熱基板に酸化インジウム、酸化錫またはそれらの混合物からなる被膜を形成せしめる方法において、該被膜に  $30\text{mW/cm}^2$  以上の強度の光を照射した後、該被膜を大気から遮断することを特徴とする透明電導膜付着基板の製造方法である。

本発明において、被膜に照射する光は波長が約

200nm及び500nmのものが利用でき、光の強度や照射時間は大なるほど被膜の電気抵抗を低下する傾向にある。また、本発明において光を照射した後の被膜を大気から遮断するには該被膜の上に有機質の保護膜を付着させたり、該被膜を付着させた基板を密閉容器内に保つことにより成し遂げられる。有機質の保護膜は透水性が少なく、且つ接着性の大なるものが好ましく、一般的にはエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂及びポリスチレン樹脂等が用いられる。有機質の保護膜を形成する方法としては前記樹脂を含む有機溶媒溶液を塗布したり、または前記樹脂系の接着剤を予め塗布してある樹脂テープを貼り付けたりする方法がとられる。また、被膜を付着させた基板を密閉容器内に保つて該被膜を大気から遮断するにはデシケータ内に該基板を保ったり、密閉した箱や袋の中に該基板を入れたりすることによって成し遂げられる。

本発明は酸化インジウム、酸化錫、またはそれ

らの混合物からなる被膜が  $30\text{mW}/\text{cm}^2$  以上の強度の光を照射した後、該被膜を大気から遮断するものであるから、冷間重布焼成法により電気抵抗の低い透明電導膜付着基板を製造することができる。しかも、本発明は被膜を大気から遮断するものであるから、該被膜の電気抵抗が経時により高くなることはない。

以下本発明の実施例について説明する。

#### 実施例 1

有機インジウム化合物としてエチルヘキシル酸インジウム ( $\text{In}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>2</sub>) / 3.5 重量部、有機銅化合物としてエチルヘキシル酸銅 ( $\text{Sn}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>2</sub>) / 重量部、エチルセルロース / 5 重量部、ターピネオール / 2 重量部、及びポリブロビレンクリコール / 2 重量部の混合物から成るベーストを作り、フィルムアブリケータを用い、2枚のガラス板 (1.1mm 厚、大きさ  $5\text{cm} \times 10\text{cm}$ ) 上に順次塗布した。次いでこれらの試料を温度  $25^\circ\text{C}$ 、湿度 60% の恒温恒湿槽に 15 分間静置した後  $50^\circ\text{C}$  の乾燥炉で 20 分間乾

燥し、その後  $500^\circ\text{C}$  の熱風窑式焼成炉で 30 分間焼成し、ガラス板の表面に酸化インジウムと酸化銅の混合物からなる約  $1400\text{\AA}$  の厚みの透明電導膜を形成した。その直後各試料の電導膜表面にそれぞれ 2 本の鋼線の一端をそれらの間隔が  $1\text{cm}$  となるよう紙ベーストで固定し、2 本の鋼線間の電気抵抗を測定したところ各試料の面積抵抗は約  $8.4\text{K}\Omega$  であった。次いで、試料の一方には白熱灯 (松下電器産業 K-L 製ナショナルハイビーム電球  $110\text{V}-75\text{W}$ ) を 3 時間、他方の試料には高圧水銀灯  $100\text{W}$  を 3 分間、照射距離を変化させて照射させた後、密閉容器内に保って各試料の電気抵抗を測定した。その結果は第 1 図に示す通りであり、初期抵抗  $8.4\text{K}\Omega/\text{sq}$  が照射光強度に応じ、低抵抗値になった。

#### 実施例 2

実施例 1 と同様に被膜の厚みが約  $1500\text{\AA}$  の 2 個の透明電導膜付着基体を作成し、実施例 1 と同様に 2 本の鋼線を付着し、作成直後の電気抵抗を測定したところ、試料は  $7.3\text{K}\Omega/\text{sq}$ 、及び比較試料は

$7.0\text{K}\Omega/\text{sq}$  であった。これらの 2 試料に  $100\text{mW}/\text{cm}^2$  の強度の光を 1 分間照射し、その後比較試料は室内に放置し、本発明に係る試料は透明電導膜付着基体上に保護の保護膜を形成し、光照射前、光照射直後、<sup>1日</sup> 照射後及び 5 日経過後の面積抵抗を測定した。その結果を第 2 図に示した。本発明に係る試料は電気抵抗が低くなつたままで安定したが、比較試料は経時に電気抵抗が増大した。

#### 第 1 図

面積抵抗 ( $\text{K}\Omega/\text{sq}$ )				
	光照射前	光照射直後	5 日経過後	5 日経過後
試料	7.3	2.5	2.8	2.9
比較試料	7.0	2.1	5.0	-

#### 実施例 3

第 2 表に示すインジウム化合物と銅化合物を混ぜて溶解した溶液にガラス板 (1.1mm, 大きさ  $3\text{cm} \times 5\text{cm}$ ) を浸漬して、インジウム化合物と銅化合物をガラス板面に塗布した後、温度  $25^\circ\text{C}$ 、溼

試 料	組 合 物	組 合 物	組 合 物	組 合 物
1	カプリル酸	カプリル酸	エチルセオシカブ	エチルセオシカブ
	$\text{In}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$	$\text{Sn}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$	$(\text{O}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$	$(\text{O}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$
2	1.2g	1.2g	1.0g	1.0g
3	$\text{In}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{Sn}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{H}_9$	$(\text{O}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{H}_9$	$(\text{O}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{H}_9$
4	$\text{In}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{Sn}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{H}_9$	$(\text{O}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{H}_9$	$(\text{O}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{H}_9$
5	1.0g	1.0g	0.4g	0.4g
6	1.0g	1.0g	0.4g	0.4g
7	1.0g	1.0g	0.4g	0.4g
8	1.0g	1.0g	0.4g	0.4g
9	1.0g	1.0g	0.4g	0.4g
10	1.0g	1.0g	0.4g	0.4g

卷之三

イソツリウム化合物		塩化合物		格 級	
陽性イントラム + テトラセチルアセトニート In(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·JH <sub>2</sub> O OH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	塩化第二錫 SnCl <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	3g		エチルセロソルブ 100mL	
	" "	0			
陽性イントラム + テトラセチルアセトニート In(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·JH <sub>2</sub> O HOOCCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.5g	2.5g	エチルヘキシル酸 Sn(OOCCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	エチルセロソルブ 100mL	
	" "	0			
陽性イントラム + テトラセチルアセトニート In(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·JH <sub>2</sub> O HOOCCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2.5g	2.5g	エチルヘキシル酸モノエチル Sn(OOCCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	エチルセロソルブ 100mL	
	" "	0			

第 3 班

	固 機 毒 抗 (KΩ/SQ)		
	光照射前	光照射直後	1ヶ月後
A	3.5	1.2	1.2
B	2.5	0.93	0.98
C	3.1	1.1	1.1
D	0.51	0.26	0.27
E	0.80	0.38	0.31

#### 4. 逐項の簡単な説明

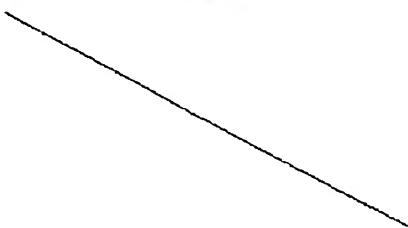
第1図は本発明により作成された透明電導膜の回路抵抗を示す図である。

特許出願人 日本板硝子株式会社  
代理人弁理士 大野精市

卷之三

特閔昭60-157109(4)

度より0.5%恒温乾燥炉にて3分間乾燥した後、150℃の乾燥炉で20分間乾燥し、その後500℃の熱風循環式焼成炉で30分焼成して、ガラス板の表面に酸化インジウムと酸化錳の混合物からなる約1000Å厚みの透明電導膜を形成した。これらの透明電導膜に120mW/cm<sup>2</sup>の強度の光を照射しつつ、透明導電膜上に樹脂の保護膜を形成した。このようにして得られる透明導電膜の面積抵抗を光照射前、光照射直後及び光照射から30日経過後で測定し、その結果を第3表に示した。いずれの透明導電膜も光の照射により著しく導電抵抗が低下し、且つ30日経過後でもその低い抵抗値が保たれていることが判る。



第一

